



REC'D 14 FEB 2005

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 0 W / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> 10 DEC 2003 <b>LIEU</b> 75 INPI PARIS 34 SP <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> 0314470 <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI</b> 10 DEC. 2003		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> CABINET JOLLY 54, Rue de Clichy 75009 PARIS	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> 21 319/49/JPJ/DM			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____			
<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Procédé de traitement de bois à porosité ouverte par polycondensation in situ de résines époxy-amine.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		HENRI SELMER PARIS	
Prénoms			
Forme juridique		Société anonyme	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	18, rue de la Fontaine au Roi	
	Code postal et ville	75 011 PARIS	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2

**BR2**

REMISE DES FICHES DATE <b>10 DEC 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 34 SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0314470</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b> Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville Pays N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		CABINET JOLLY    54, rue de Clichy 75 010 19 PARIS FRANCE	
<b>7 INVENTEUR (S)</b> Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b> Établissement immédiat ou établissement différé Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b> Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
Jean-Pierre JOLLY C.P.I N° 92.1122			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**Procédé de traitement de bois à porosité ouverte par  
polycondensation *in situ* de résines époxy-amine**

Depuis toujours, les essences de bois durs telles que le chêne,  
5 l'ébène, le buis et le palissandre, sont très recherchées par les artisans  
et industriels pour leurs excellentes propriétés mécaniques, notamment  
leur grande résistance au choc, leur capacité à supporter des charges  
importantes, leur faible déformation au cours du temps ou encore leur  
excellentes propriétés acoustiques. Or, ces essences dures ont  
10 généralement une croissance lente et il est de ce fait difficile de  
satisfaire la demande des industries et artisans transformateurs de  
bois.

Certaines essences sont même devenues si rares qu'il s'est avéré  
nécessaire de les protéger et de limiter leur abattage. Ainsi, l'ébène, un  
15 bois exotique utilisé depuis des siècles pour la fabrication de meubles,  
d'objets décoratifs et d'instruments de musique est aujourd'hui menacé  
d'interdiction à l'abattage et à l'exportation et risque de ne plus être  
disponible sur le marché dans un avenir assez proche.

Il se pose par conséquent le problème particulier du  
20 remplacement de cette essence précieuse par d'autres essences non  
protégées, et plus généralement le problème de l'amélioration des  
propriétés mécaniques de bois tendres et/ou poreux à croissance rapide  
afin de pouvoir les substituer aux essences dures à croissance lente  
relativement plus chères.

25 La Demanderesse, dans le cadre de ses recherches visant à  
trouver une solution pour remplacer l'ébène dans la fabrication  
d'instruments à vent, a découvert qu'il était possible, grâce à un  
procédé relativement simple de polycondensation *in situ*, de traiter des  
essences de bois ayant une structure à porosité ouverte de manière à  
30 améliorer considérablement leurs propriétés mécaniques et d'élargir  
ainsi de manière spectaculaire les possibilités d'application de ces bois.

On connaît déjà de la demande internationale WO 01/53050 un procédé de traitement du bois par polymérisation et réticulation *in situ* de monomères vinyliques. Ce procédé comprend la polymérisation radicalaire, amorcée par au moins trois amorceurs différents, d'un  
5 mélange de monomères vinyliques monofonctionnels en présence d'agents de réticulation divinyliques et d'au moins une huile ou une cire, cette dernière jouant le rôle de modérateur de la polymérisation et d'agent hydrofuge du produit fini. Un tel procédé de traitement du bois, en particulier lorsqu'il est appliqué à la fabrication d'instruments de  
10 musique, présente toutefois un inconvénient important à savoir la présence de monomères résiduels malodorants et présentant un certain risque pour la santé. Ce problème des monomères résiduels a été résolu dans la présente invention grâce au choix d'une méthode de polymérisation différente de la polymérisation radicalaire, à savoir la  
15 polycondensation. Dans un mélange de monomères polycondensables, chaque monomère est en principe capable, sans être activé, de réagir avec l'ensemble ou une fraction importante des comonomères présents, ce qui n'est pas le cas pour une polymérisation radicalaire où les monomères ne peuvent réagir et être incorporés dans la chaîne  
20 macromoléculaire que lorsqu'ils viennent en contact avec le centre actif (radicalaire ou ionique) d'une chaîne polymère en croissance. Or, ces centres actifs sont relativement peu nombreux par rapport au nombre de monomères et généralement instables de sorte qu'à la fin de la polymérisation, la proportion de monomères n'ayant pas réagi reste  
25 importante. Dans le cas d'une polycondensation, au contraire, la probabilité pour un monomère de réagir avec un ou plusieurs autres monomères est très grande et la fraction de monomères n'ayant pas réagi devient rapidement négligeable.

La présente invention a par conséquent pour objet un procédé  
30 de traitement de bois à porosité ouverte par polycondensation *in situ* comprenant :

(a) l'immersion d'une pièce en bois à porosité ouverte dans une solution contenant, dans un solvant organique volatil, au moins un premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle et au moins un deuxième réactif comportant au moins deux fonctions -NH  
5 d'amine primaire ou d'amine secondaire, la fonctionnalité moyenne de l'ensemble des réactifs étant strictement supérieure à 2, pendant une durée suffisante pour permettre le remplissage par la solution d'au moins 60 % du volume poreux accessible du bois, et à une température suffisamment basse pour empêcher la polymérisation prématurée des  
10 monomères pendant cette étape d'imprégnation (a),

(b) le retrait de la pièce imprégnée par la solution organique et l'égouttage et/ou l'essuyage de la pièce en bois,

(c) le traitement thermique de la pièce en bois imprégnée à une température et pendant une durée suffisantes pour permettre à la  
15 réaction exothermique de polycondensation entre le premier et deuxième réactifs de s'auto-entretenir grâce à la chaleur réactionnelle libérée, et éventuellement,

(d) le séchage de la pièce, de préférence sous pression réduite, pendant une durée suffisante pour permettre l'évaporation du solvant  
20 organique.

L'invention a en outre pour objet une pièce en un matériau composite bois/résine époxy-amine susceptible d'être fabriquée selon le procédé de traitement ci-dessus. Cette pièce peut être notamment un corps d'instrument à vent, en particulier un corps de clarinette.

25 L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'une telle pièce pour la fabrication de tout ou partie d'instruments à vent tels que des clarinettes, pour la marqueterie, pour l'ébénisterie, pour la construction de bâtiments et en particulier de charpentes.

Le procédé de traitement de bois poreux de la présente invention  
30 améliore considérablement les propriétés mécaniques des bois traités. Ceux-ci présentent un module d'Young significativement plus important

que le bois non traité et une fragilité réduite et résistent parfaitement à la fissuration au cours du temps.

Par ailleurs, le procédé de l'invention présente l'avantage de ne pas modifier les dimensions de la pièce de bois. La Demanderesse a en effet constaté que les dimensions des pièces traitées restent inchangées au moins jusqu'à un rapport pondéral polymère/bois égal à 0,5. Cette grande stabilité dimensionnelle permet ainsi de traiter des pièces aux cotes définitives.

Il est également possible d'usiner les pièces traitées selon le procédé de la présente invention. Ainsi, dans un mode de réalisation préféré de l'invention, à savoir la fabrication d'instruments à vent, on peut traiter des ébauches ayant la forme d'un cylindre creux, et réaliser les perforations ultérieurement.

Les bois traités selon l'invention présentent en outre une très faible tendance à absorber l'humidité de l'air ou l'eau venant au contact de la pièce traitée.

Le procédé de la présente invention ne peut être mis en œuvre qu'avec un bois ayant une porosité ouverte, c'est-à-dire possédant un système de pores qui communiquent les uns avec les autres. On comprend en effet aisément que cette communication entre les pores est indispensable à la pénétration de la solution organique contenant les réactifs à l'intérieur du bois. Plus précisément, on entend dans la présente invention par « bois à porosité ouverte » un bois capable d'absorber, à 5°C, dans des conditions normales de pression et pour une durée d'immersion de 30 jours, au moins 15 % en poids de 1-méthoxy-2-propanol (solvant de référence).

On peut donc utiliser pour la mise en œuvre du procédé de la présente invention en principe n'importe quel bois ayant une porosité ouverte suffisante pour permettre la diffusion de la solution contenant les réactifs polymérisables à l'intérieur de la structure poreuse.

On peut citer à titre d'exemples de tels bois le tilleul, l'épicéa, le monpani, le peuplier et le wengué (*Milleltia laurentii*), également appelé

« palissandre du Congo ». Ce dernier est un bois exotique relativement dur, proche de l'ébène, qui se caractérise par une croissance rapide et est de ce fait un candidat intéressant pour le remplacement de celui-ci. Son principal inconvénient réside dans sa grande porosité, défaut  
5 auquel la présente invention se propose de remédier.

Dans la première étape du procédé de l'invention, la pièce de bois à traiter est imbibée par immersion dans une solution contenant les réactifs polymérisables dans un solvant organique relativement volatil. Ce solvant a de préférence un point de fusion inférieur ou égal à  
10 - 30 °C et un point d'ébullition inférieur ou égal à 250 °C, et plus particulièrement inférieur ou égal à 150 °C. La volatilité du solvant organique est en effet importante pour permettre un séchage facile de la pièce une fois la réaction de polycondensation achevée. Le solvant organique volatil est de préférence choisi parmi les composés  
15 hydrocarbonés ayant un squelette en C<sub>1-6</sub> et comportant au moins un groupe polaire choisi(s) parmi les fonctions alcool secondaire, éther et ester.

Un autre groupe de solvants préféré pour la mise en œuvre de la présente invention est formé par les huiles végétales, dont certaines  
20 sont déjà utilisées pour le traitement du bois. L'huile végétale utilisée doit avoir une viscosité faible à basse température pour pouvoir pénétrer avec une vitesse raisonnable à l'intérieur du système poreux du bois à des températures qui ne déclenchent pas prématurément la polymérisation spontanée du système.

L'homme du métier veillera bien entendu à choisir le ou les solvants organiques de manière à ce qu'ils n'interfèrent pas avec la réaction de polycondensation des réactifs polymérisables, et il convient de veiller en particulier à ne pas utiliser des composés à hydrogène labile tels que des alcools primaires, phénols et thiols susceptibles de  
30 réagir avec les fonctions glycidyle du premier réactif.

On peut citer à titre d'exemples de solvants organiques préférés l'éther diméthylque de l'éthylèneglycol, l'éther diméthylque du

diéthylèneglycol, le 1,3-diacétate de glycérol, la triacétine et le 1-méthoxy-2-propanol mentionné ci-dessus, ce dernier étant particulièrement préféré.

On peut citer à titre d'exemples d'huiles végétales, l'huile de lin,  
5 l'huile de ricin, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de noix, l'huile de pépin de raisin. On préfère en particulier l'huile de lin.

L'imprégnation du bois doit se faire pendant une durée suffisante pour permettre le remplissage par la solution d'au moins 60% du volume poreux accessible du bois. Le volume poreux accessible total  
10 d'un bois donné peut être déterminé facilement en laissant l'imprégnation se poursuivre jusqu'à ce que le poids d'un échantillon n'augmente plus avec le temps d'imprégnation. Le volume poreux accessible de l'échantillon est égal au quotient de la différence de poids entre l'échantillon imprégné et non imprégné sur la masse volumique de  
15 la solution d'imprégnation. Ce volume poreux accessible peut bien entendu être rapporté à une unité volumique du bois à traiter.

La réaction de polycondensation utilisée dans le procédé de la présente invention est une réaction entre un premier réactif comportant au moins deux groupes glycidyliques (époxyde) et un deuxième réactif  
20 comportant au moins deux fonctions  $-NH$  d'amine primaire ou d'amine secondaire, capables de réagir avec les groupes glycidyliques du premier réactif. Il est bien connu dans le domaine de la polycondensation que, lorsqu'on utilise uniquement des réactifs difonctionnels, c'est-à-dire des réactifs comportant exactement deux fonctions réactives (époxydes ou  
25  $NH$ ), le système macromoléculaire obtenu sera composé uniquement de chaînes linéaires mais ne formera pas un réseau tridimensionnel réticulé tel que visé dans la présente invention. Il est par conséquent indispensable d'utiliser une certaine fraction de réactifs comportant plus de deux fonctions réactives (époxyde ou  $-NH$ ). La proportion de  
30 molécules polyfonctionnelles est généralement exprimée grâce à la fonctionnalité moyenne du système réactif, c'est-à-dire le nombre moyen de fonctions réactives par molécule, qui doit être strictement

supérieure à 2 pour l'obtention d'un système tridimensionnel réticulé. Il convient de noter à ce propos que dans le système de polycondensation utilisé dans la présente invention, la fonctionnalité d'une amine primaire ou secondaire n'est pas égale au nombre de fonctions amine  
5 mais au nombre de fonctions  $-NH$ . Une monoamine primaire comportant une seule fonction  $-NH_2$  peut réagir deux fois avec une fonction époxy et a de ce fait une fonctionnalité égale à 2. De manière analogue, une diamine primaire a une fonctionnalité de 4.

Un paramètre permettant d'exprimer le degré de réticulation du  
10 système polymère de résines époxy-amine est la densité de réticulation, à savoir le nombre de moles de points de réticulation par unité de masse du réseau. La densité de réticulation théorique, c'est-à-dire la densité de réticulation maximale correspondant au degré de polymérisation maximal du système, peut facilement être calculée à  
15 partir d'équations théoriques utilisant la fonctionnalité et la masse moléculaire des différents réactifs. De telles équations valables pour des systèmes stoechiométriques ou non-stoechiométriques ont été proposées (voir par exemple l'article de Jean Louis Halary *et al.* dans Polymery 1997, 42, n° 2, pages 86 - 95). Dans un système de  
20 polycondensation hautement réactif comme celui des résines époxy-amine utilisé dans la présente invention, on peut supposer que la densité de réticulation réelle n'est que très faiblement inférieure à la densité de réticulation théorique. La Demanderesse a constaté qu'elle obtenait des résultats satisfaisants en ce qui concerne les propriétés  
25 mécaniques et acoustiques des bois traités lorsque la densité de réticulation réelle était au moins égale à 0,1 mole/kg, de préférence comprise entre 0,5 et 5 moles/kg.

On peut citer à titre d'exemples de premiers réactifs comportant au moins deux fonctions glycidyle l'éther diglycidylique de 1,4-  
30 butanediol, l'éther diglycidylique de 1,6-hexanediol, l'éther diglycidylique de résorcinol, l'éther diglycidylique de néopentylglycol, l'éther polyglycidylique de triméthylolpropane, l'ester diglycidylique

d'acide hexahydroxyphthalique, l'éther diglycidylique de bisphénol A, les éthers diglycidyliques des polyalkylèneglycols tels que l'éther diglycidylique de diéthylèneglycol, de triéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol ou de polypropylèneglycol, l'éther polyglycidylique de glycérol, de diglycérol ou de polyglycérol, l'éther polyglycidylique de sorbitol.

Parmi ceux-ci, on préfère utiliser en particulier l'éther diglycidylique de bisphénol A et l'éther diglycidylique de 1,4-butanediol.

Les composés comportant au moins deux fonctions -NH d'amine primaire ou secondaire, capables de réagir avec les fonctions glycidyle du premier réactif, sont par exemple l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la tétraéthylènepentamine, l'aminoéthylpipérazine, la benzyldiméthylamine, la pipéridine, la 2-méthylpentaméthylènediamine, le diaminodiphénylméthane, la diamino-  
diphénylsulfone, la 1,3-pentanediamine, l'hexaméthylènediamine, la  
bis(hexaméthylène)-triamine, le 1,2-diaminocyclohexane, la 4-benzylaniline, le N,N'-diméthylldiaminodiphénylméthane, l'hexylamine et la N,N'-diméthylhexaméthylènediamine. Parmi ces amines, on utilise de préférence le diaminodiphénylméthane, la diaminodiphénylsulfone, l'hexaméthylènediamine, l'hexylamine et la N,N'-diméthylhexaméthylènediamine.

Les premier et deuxième réactifs sont utilisés de préférence dans le procédé de la présente invention en des concentrations molaires telles que le rapport stoechiométrique du nombre de fonctions glycidyle au nombre de fonctions amine et/ou phénol ne s'écarte pas trop de 1 et est de préférence compris entre 0,5 et 2. En dehors de cet intervalle, le degré de polymérisation reste insuffisant pour la formation d'un réseau tridimensionnel réticulé. Par contre, à l'intérieur de cet intervalle, la Demanderesse a constaté qu'il était possible de faire varier à souhait la température de transition vitreuse du système polymère obtenu en jouant sur le rapport stoechiométrique des réactifs en présence. Ainsi, pour une combinaison de réactifs donnée, la température de transition

vitreuse est généralement maximale pour un rapport stoechiométrique égal à 1 et diminue lorsque le rapport stoechiométrique s'écarte de cette valeur (voir également l'article précité)

La solution d'imprégnation utilisée dans l'étape (a) du procédé de la présente invention doit avoir une teneur suffisante en réactifs polymérisables pour permettre la formation d'un réseau polymère tridimensionnel à l'intérieur des pores du bois traité, sans toutefois avoir une viscosité excessive qui pourrait gêner la pénétration de la solution dans le volume poreux du bois à traiter. La Demanderesse a constaté que l'on obtenait généralement des résultats satisfaisants en utilisant des solutions d'imprégnation ayant une teneur totale en réactifs polymérisables comprise entre 10 et 60 % en poids, de préférence entre 10 et 30 % en poids.

Le procédé de la présente invention permet de renforcer du bois à porosité ouverte par une résine polymère réticulée et de modifier ainsi les propriétés mécaniques et acoustiques de ce bois. Un choix approprié des réactifs, de la densité de réticulation et de la stoechiométrie du système réactif permet d'ajuster assez librement la valeur de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la résine polymérisée à l'intérieur d'une large gamme, comprise par exemple entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $250^{\circ}\text{C}$ . La température de transition vitreuse peut être déterminée par exemple par analyse calorimétrique différentielle (DSC) ou par analyse mécanique dynamique (DMA). La température de transition vitreuse de la résine sera ajustée en fonction des propriétés mécaniques que l'on souhaite conférer au matériau composite final. Ainsi, dans le domaine des instruments de musique, il est souvent intéressant d'augmenter la capacité de résonance des bois et l'on ajustera alors de préférence la température de transition vitreuse à une valeur supérieure d'au moins dix degrés à la température d'utilisation de l'instrument, par exemple à une valeur au moins égale à  $40^{\circ}\text{C}$ . Au contraire, lorsqu'on souhaite obtenir des bois traités relativement « mous » du point de vue acoustique, autrement dit des bois à faible résonance, capables

d'absorber des sons, la température de transition vitreuse de la résine sera de préférence ajustée à une valeur nettement inférieure à la température ambiante, par exemple à une valeur inférieure à 0 °C.

5 L'influence de la valeur de la température de transition vitreuse sur les propriétés mécaniques des résines, telles que la dureté, la résistance aux choc, la rigidité ou l'élasticité, est connue et l'on pourra ainsi moduler de manière analogue, grâce à un certain nombre d'essais de polymérisation simples, les propriétés mécaniques des composites bois/résine époxy.

10 Dans un mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la solution d'imprégnation utilisée dans l'étape (a) contient, en plus des réactifs polymérisables *in situ*, une ou plusieurs charges minérales ou pigments. Les particules de ces additifs, pour pouvoir pénétrer aisément avec la solution d'imprégnation à l'intérieur de la structure poreuse,  
15 doivent avoir une granulométrie très fine. La Demanderesse a constaté que la répartition des particules de charge ou de pigments dans le bois traité était généralement satisfaisante lorsque celles-ci avaient une taille moyenne inférieure ou égale à 200 nm, de préférence comprise entre 10 nm et 150 nm.

20 On peut citer à titre d'exemples de telles charges ou pigments la nanosilice, le dioxyde de titane ou l'argile.

La solution d'imprégnation peut, bien entendu, contenir d'autres additifs couramment utilisés dans le traitement du bois tels que des agents fongicides ou insecticides ou encore des colorants solubles.

25 Les réactifs mis en jeu dans la réaction de polycondensation *in situ* de la présente invention se caractérisent généralement par une réactivité importante. C'est pourquoi il est souvent nécessaire de mettre en oeuvre l'étape d'imprégnation (a) à une température inférieure à la température ambiante de manière à prévenir la polymérisation précoce  
30 indésirable des réactifs. Une telle polymérisation précoce se traduirait en effet par le bouchage des pores au niveau des couches superficielles du bois et empêcherait ainsi une pénétration satisfaisante de la solution

vers les couches plus profondes. L'imprégnation de la pièce en bois par la solution organique dans l'étape (a) se fait par conséquent de préférence à une température inférieure à 20 °C, en particulier inférieure à 10 °C, et idéalement à une température proche de 5 °C.

5            La durée de l'étape d'imprégnation dépend d'un certain nombre de facteurs tels que la viscosité de la solution d'imprégnation, la température d'imprégnation, la taille des pores et des orifices de communication entre les pores ou encore la profondeur de pénétration souhaitée. Les essais réalisés par la Demanderesse ont montré que la  
10           durée de l'étape d'imprégnation (a) est de préférence au moins égale à 5 jours, de préférence comprise entre 10 et 30 jours. On peut bien entendu envisager d'essayer d'accélérer la pénétration de la solution d'imprégnation dans le bois en réalisant cette étape sous pression, par exemple sous une pression de 4 à 10 bars.

15           Une fois l'imprégnation terminée, il s'agit au contraire de polymériser et de réticuler rapidement les réactifs. Pour cela, il est généralement utile de chauffer la pièce de bois imprégnée à une température comprise entre 20 °C et la température d'ébullition du solvant utilisé, de préférence comprise entre 40 °C et la température  
20           d'ébullition du solvant.

Ce chauffage peut se faire par n'importe quel moyen connu, par exemple dans un four à circulation d'air, un four à rayonnement infrarouge, un four à micro-ondes.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le chauffage  
25           du bois imprégné se fait par des micro-ondes. Ce moyen de chauffage permet en effet, un chauffage très rapide au cœur du bois. De préférence, la pièce en bois imprégnée est soumise pendant une durée comprise entre 5 secondes et 30 secondes à des micro-ondes d'une fréquence par exemple égale à 2,8 GHz, dans un four approprié ayant  
30           une puissance restituée au moins égale à 300 Watts, de préférence comprise entre 400 et 1000 Watts.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, le procédé de traitement du bois par polymérisation *in situ* est appliqué à la fabrication de corps d'instruments à vent tels que des corps de clarinette. La pièce en bois est alors avantageusement une ébauche  
5 ayant la forme d'un cylindre creux, appropriée pour la fabrication d'instruments à vent.

Une autre application intéressante du procédé de traitement du bois de la présente invention est la restauration ou la conservation de bois anciens, notamment de meubles anciens ou d'instruments de  
10 musique anciens dont la structure a été fragilisée au cours du temps par des effets environnementaux tels que l'eau, des températures excessives ou encore des insectes xylophages. L'utilisation du procédé de traitement du bois par polycondensation *in situ* pour la restauration et/ou la conservation de bois anciens constitue par conséquent un  
15 autre objet de la présente invention.

## Revendications

1. Procédé de traitement de bois à porosité ouverte par polycondensation *in situ* comprenant :

- 5 (a) l'immersion d'une pièce en bois à porosité ouverte dans une solution contenant, dans un solvant organique volatil, au moins un premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle et au moins un deuxième réactif comportant au moins deux fonctions -NH d'amine primaire ou d'amine secondaire, la fonctionnalité moyenne de l'ensemble des réactifs étant strictement supérieure à 2, pendant une  
10 durée suffisante pour permettre le remplissage par la solution d'au moins 60 % du volume poreux accessible du bois, et à une température suffisamment basse pour empêcher la polymérisation prématurée des monomères pendant cette étape d'imprégnation (a),  
(b) le retrait de la pièce imprégnée par la solution organique et  
15 l'égouttage et/ou l'essuyage de la pièce en bois,  
(c) le traitement thermique de la pièce en bois imprégnée à une température et pendant une durée suffisantes pour permettre à la réaction exothermique de polycondensation entre le premier et deuxième réactifs de s'auto-entretenir grâce à la chaleur réactionnelle  
20 libérée, et éventuellement,  
(d) le séchage de la pièce, de préférence sous pression réduite, pendant une durée suffisante pour permettre l'évaporation du solvant organique.

2. Procédé de traitement du bois selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le bois à porosité ouverte utilisé est le wengué  
25 (*Milleltia laurentii*), le tilleul, l'épicéa, le monpani ou le peuplier, de préférence le wengué.

3. Procédé de traitement du bois selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle est choisi parmi l'éther diglycidylique de 1,4-  
30 butanediol, l'éther diglycidylique de 1,6-hexanediol, l'éther diglycidylique de néopentylglycol, l'éther polyglycidylique de

triméthylolpropane, l'ester diglycidylique d'acide hexahydroxyphthalique, l'éther diglycidylique de bisphénol A, les éthers diglycidyliques des polyalkylèneglycols tels que l'éther diglycidylique de diéthylèneglycol, de triéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol ou de polypropylèneglycol, de l'éther polyglycidylique de glycérol, de diglycérol ou de polyglycérol, l'éther polyglycidylique de sorbitol.

4. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le deuxième réactif comportant au moins deux fonctions amine est choisi parmi l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la tétraéthylènepentamine, l'aminoéthylpipérazine, la benzyldiméthylamine, la pipéridine, la 2-méthylpentaméthylènediamine, le diaminodiphénylméthane, la diaminodiphénylsulfone, la 1,3-pentanediamine, l'hexaméthylènediamine, la bis(hexaméthylène)-triamine, le 1,2-diaminocyclohexane, la 4-benzylaniline, le N,N'-diméthyldiaminodiphénylméthane, l'hexylamine et la N,N'-diméthylhexaméthylènediamine.

5. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le solvant organique volatil utilisé dans l'étape (a) a un point de fusion inférieur à -30 °C et un point d'ébullition inférieur à 250 °C, de préférence inférieur à 150 °C.

6. Procédé de traitement du bois selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le solvant organique volatil est choisi parmi les composés hydrocarbonés ayant un squelette en C<sub>1-6</sub> et comportant au moins un groupe polaire choisi(s) parmi les fonctions alcool secondaire, éther et ester, et les huiles végétales.

7. Procédé de traitement du bois selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le solvant organique volatil est le 1-méthoxy-2-propanol.

8. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la solution organique contenant les réactifs polymérisables de l'étape (a) contient

en outre une ou plusieurs charges minérales ou pigments nanométriques ayant une taille moyenne de particules inférieure ou égale à 200 nm, de préférence comprise entre 10 et 150 nm.

5 9. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'imprégnation de la pièce en bois par la solution organique dans l'étape (a) se fait à une température inférieure à 20 °C, de préférence inférieure à 10 °C, et en particulier à une température proche de 5 °C, et pendant une durée au moins égale à 5 jours, de préférence comprise entre 10 et 30 jours.

10 10. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le traitement thermique de l'étape (c) se fait dans un four à micro-ondes.

15 11. Procédé de traitement du bois selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le chauffage par micro-ondes se fait dans un four ayant une puissance restituée au moins égale à 300 Watts, de préférence comprise entre 400 et 1000 Watts, et pendant une durée comprise entre 5 et 30 secondes.

20 12. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la pièce en bois est une ébauche ayant la forme d'un cylindre creux, appropriée pour la fabrication d'instruments à vent.

13. Pièce en un matériau composite bois/résine époxy-amine susceptible d'être fabriquée par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

25 14. Utilisation d'une pièce selon la revendication 13 pour la fabrication de tout ou partie d'instruments à vent, en particulier de clarinettes, pour la marqueterie, pour l'ébénisterie, pour la construction de bâtiments et en particulier de charpentes.

30 15. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour la restauration et/ou la conservation de bois anciens.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03


**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		21 319/49/JPJ/DM
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03 14470 du 10 Décembre 2003.
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
Procédé de traitement de bois à porosité ouverte par polycondensation in situ de résines époxy-amine.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
Société anonyme dite :		
HENRI SELMER PARIS 18, Rue de la Fontaine au Roi 75011 PARIS FRANCE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<input checked="" type="checkbox"/> Nom	GIBIAT	
Prénoms	Vincent	
Adresse	Rue	40, Rue des Saules
	Code postal et ville	31140 TOULOUSE FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> Nom	SELMER	
Prénoms	Jérôme	
Adresse	Rue	15, rue de Franqueville
	Code postal et ville	75116 PARIS FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> Nom	HALARY	
Prénoms	Jean-Louis	
Adresse	Rue	14-16, Impasse du Bureau
	Code postal et ville	75011 PARIS FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
16 Décembre 2003. <div style="text-align: right;">   <b>Jean-Pierre JOLLY</b>          C.P.I N° 92.1122       </div>		





PCT/FR2004/003080

